

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212432

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C08L 77/00

C08K 3/34

(21)Application number : 11-019762

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : NISHIMURA TORU
KATO KIMIYA
YAMANAKA TORU

(54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition exhibiting both high rigidity and tenacity and excellent in flowability in molding by melt-kneading a polyamide resin having its terminal modified with a terminal blocking agent with a swellable phyllosilicate salt.

SOLUTION: A polyamide resin is modified with a terminal blocking agent in at least 10% of all the terminal groups. As the terminal blocking agent is preferable a monofunctional compound bearing a 6C or higher hydrocarbonyl group. As examples thereof, there can be mentioned palmitic acid, benzoic acid, dodecylamine, benzylamine and the like. As the polyamide resin are preferable, for example, nylon 6, nylon 66, nylon 610 and the like. In a polyamide resin composition, preferably a swellable phyllosilicate salt is uniformly dispersed in a state of single layer or a couple of layers in a polyamide resin matrix. As the swellable phyllosilicate salt, a smectite clay mineral is preferable. Further, the phyllosilicate salt is preferably one having exchangeable cations existing between layers replaced with organic onium ions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212432

(P2000-212432A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-19762	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年1月28日(1999.1.28)	(72) 発明者	西村 透 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	加藤 公規 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72) 発明者	山中 亨 愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		Fターム(参考)	4J002 CL011 CL031 CL051 DJ006 FA016 FB066 FD016

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い剛性と韌性を併せ持ち、流動性に優れるポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a) ポリアミド樹脂および (b) 膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練してなるポリアミド樹脂組成物であって、(a) ポリアミド樹脂の総末端基の10%以上が末端封鎖剤で変性されていることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2000-212432

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) ポリアミド樹脂および(b) 膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練してなるポリアミド樹脂組成物であって、(a) ポリアミド樹脂の総末端基の10%以上が末端封鎖剤で変性されていることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】(a) 末端封鎖剤が炭素数6以上の炭化水素基を含む単官能化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】(b) 膨潤性の層状珪酸塩が(a) ポリアミド樹脂マトリックス中に単層レベルで均一に分散していることを特徴とする請求項1または2記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】(b) 膨潤性の層状珪酸塩がスメクタイト系粘土鉱物であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】(b) 膨潤性の層状珪酸塩が層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】(a) 総末端基の10%以上が末端封鎖剤で変性されているポリアミド樹脂と(b) 膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練する請求項1～5いずれか記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】請求項1～5いずれか記載のポリアミド樹脂組成物からなるポリアミド樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミド樹脂と膨潤性の層状珪酸塩からなる、成形性および機械的性質の改良されたポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリアミド樹脂の機械的性質を改良するために、ガラス繊維や無機充填剤を樹脂に配合することが実施されている。しかし、これら無機フィラーを単独に溶融混練するだけでは、樹脂中の無機フィラーの分散や界面接着も悪く、耐衝撃性が低い。表面外観が悪いといった問題がある。そこで、熱可塑性樹脂と無機フィラーとの親和性または結合力を高める為に、無機フィラーの表面に有機シラン等のカップリング処理を施し、樹脂中のフィラー分散を改良する方法があるが、かかる方法では樹脂と無機フィラーとの間のなじみを良くする程度であり、十分な改良には到っていない。また、通常のフィラーでは、十分な強度を得るためには充填量を上げる必要があり、得られる樹脂組成物が高比重になるといった問題も生じてくる。

【0003】一方、無機層状化合物の一種である粘土鉱物は、フィラーとしての使用が古くから試みられているが、通常の混合、混練では、二次凝集が起こってしまう。樹脂中への均一な分散が困難であった。そこで特開

2

平8-12881号公報には層状珪酸塩をホストとし特定の4級アンモニウムイオンをゲストとする層状化合物を用いることで、均一な分散を得ようとする試みがなされている。また、特開平8-151449号公報や特開平9-48856号公報には粘土鉱物を溶媒で膨潤させた後に樹脂と溶融混練し、押出機に設けたベント口を減圧に保持することで溶媒を除去し均一な分散を得ようとする試みが開示されている。これらの技術では強度や弾性率といった機械的物性においては、ある程度の改良はみられるものの、弾性率のさらなる向上のために層状珪酸塩の分散性を高めたり、層状珪酸塩の配合量を増やした場合、靱性や成形時の流動性が低下することを防ぐことはできなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は上述の問題を解消すること即ち、高い剛性と靱性を両立し、成形時の流動性に優れたポリアミド樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、末端が末端封鎖剤で変性されたポリアミド樹脂と膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練することにより強度や剛性と靱性を同時に満足し、かつ成形性にも優れたポリアミド樹脂組成物を容易に得ることができることを見出し本発明に至った。

【0006】すなわち本発明は、(a) ポリアミド樹脂および(b) 膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練してなるポリアミド樹脂組成物であって、(a) ポリアミド樹脂の総末端基の10%以上が末端封鎖剤で変性されていることを特徴とするポリアミド樹脂組成物、および、(a) 総末端基の10%以上が末端封鎖剤で変性されているポリアミド樹脂と(b) 膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練するポリアミド樹脂組成物の製造方法、該ポリアミド樹脂組成物からなる成形品、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明で用いられる(a) ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするナイロンである。その原料の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノベンジル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-ア

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開2000-212432

3

ミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0009】本発明において、とくに有用なナイロン樹脂は、200℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたナイロン樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジバミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンアジバミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジバミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンアジバミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ(2-メチルヘンタメチレン)テレフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/M5T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンセバカミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/610/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミド/ポリヘキサメチレンアジバミドコポリマー(ナイロン6T/12/66)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/12/6I)、ポリキシリレンアジバミド(ナイロンXD6)およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0010】とりわけ好ましいものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66コポリマー、ナイロン610、またナイロン6T/66コポリマー、ナイ

4

ロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6T/6コポリマー、ナイロン6T/12/66コポリマー、ナイロン6T/12/6Iコポリマーなどのヘキサメチレンテレフタルアミド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのナイロン樹脂を成形性、耐熱性、靱性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【0011】これらナイロン樹脂の重合度にはとくに制限がないが、1%の濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、2.0~4.0の範囲のものが好ましい。

【0012】本発明で用いられる(a)ポリアミド樹脂は、その末端基が末端封鎖剤で変性されていることが特徴である。ここで末端封鎖剤とはポリアミド樹脂のアミノ末端、あるいはカルボキシル末端のいずれか、あるいはその両方と反応性がある化合物であり、しかもその末端封鎖剤が反応することによってポリアミド分子鎖がそれ以上延長しないような構造となる性質をもった化合物である。このような化合物としては、ポリアミドの末端基と反応性がある官能基を1つだけ分子内に有する化合物であり、その例としてはモノカルボン酸、カルボン酸無水物、モノアミン、モノエポキシ、モノイソシアネート、モノカルボジイミド、モノオキサゾリン、さらにこれらの誘導体などが挙げられる。しかし、これらの化合物の中でもポリアミドと反応させる際にその化合物自身が2重化あるいはオリゴマー化して多官能化合物として振る舞う化合物は、本発明では末端封鎖剤としては用いない。例えば、無水マレイン酸に代表されるカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物は、ポリアミドの末端と反応させる際に自己がラジカル反応によってオリゴマー化し多官能性化合物として振る舞うため、本発明で定義するところの末端封鎖剤には含まれない。

【0013】本発明に用いる末端封鎖剤の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ヘラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリスチレン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキンのような脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸のような脂環式モノカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸のような芳香族モノカルボン酸、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン、イコシルアミンのような脂肪族モノアミン、ベンジルアミン、β-フェニルエチルアミンのような芳香族モノアミンなどが挙げられる。

【0014】これらの末端封鎖剤のなかでも炭素数が6

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開2000-212432

5

以上の炭化水素基を含む化合物が好ましい。好ましい末端封鎖剤の例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、ベンジルアミンなどが挙げられる。

【0015】本発明で用いる末端変性ポリアミドの製造方法にはとくに制限はなく、公知の方法の中から選択して用いられ、すなわち、重合が完了するまでの任意の時点で末端封鎖剤を添加して製造する方法や、重合を完了した後、得られたポリアミド樹脂と末端封鎖剤を溶融混練する方法などのいずれでも良い。

【0016】本発明で用いるポリアミド樹脂は、その総末端基のうち10%以上、好ましくは20%以上の末端基が末端封鎖剤で変性されていることが必要である。末端変性の割合が低すぎると、流動性の改良効果が低くなるので好ましくない。

【0017】本発明で用いられるポリアミド樹脂の総末端基はアミノ末端基とカルボキシ末端基および末端封鎖剤で変性されている末端基の総和で求められる。よって、末端変性の割合は末端封鎖剤で変性されている末端基の量を総末端基の量で除した数値である。

【0018】本発明のポリアミド樹脂の総末端基のうちアミノ末端基、カルボキシ末端基は公知の方法で定置できる。具体例を示せば、アミノ末端基はポリアミド樹脂を α -クレゾールやフェノール/エタノール混液（フェノール83.5%）に溶解させ、塩酸で中和滴定あるいは電位差滴定する方法で、また、カルボキシ末端基はポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解させ、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムで中和滴定する方法で測定される。

【0019】末端封鎖剤で変性されている末端基の定置はNMRによる定置か、加水分解法で末端封鎖剤の成分を分離し、ガスクロマトグラフィー等で定置する方法で行うことができる。

【0020】本発明で用いる（B）層状珪酸塩は、通常、膨潤性の層状珪酸塩であり、例えばアルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む8面体シートの上に珪酸4面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有しているものである。その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5 μ m、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.2~3meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5meq/gのものである。

【0021】層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素

6

テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性のフッ素雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性のフッ素雲母が好ましく、モンモリロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物がより好ましい。

【0022】本発明の層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることが好ましい。

【0023】有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。

【0024】1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。

【0025】2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0026】3級アンモニウムイオンとしてはジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

【0027】4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0028】また、これらの他にもアニリン、*p*-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、*p*-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、エタノールアミン誘導体、ジエタノールアミン誘導体などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【0029】これらのアンモニウムイオンの中でも、アンモニウムイオンの分子内の炭素数の合計が11~30の4級アンモニウムイオンが特に好適である。具体的に

REST AVAILABLE COPY

(5)

特開2000-212432

7

は、トリオクテリメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ペンシルジメチルドデシルアンモニウム、ペンシルジメチルオクタデシルアンモニウムなどである。

【0030】本発明における、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩は交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶解させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0031】本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶解時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4～2.0当量の範囲であるが、0.8～1.2当量であることが好ましい。

【0032】また、これら層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかるカップリング剤としてはイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0033】特に好ましいのは、有機シラン系化合物であり、その具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-ウレイドエチル）アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含

8

有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -（N-ビニルペンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。これらシランカップリング剤での層状珪酸塩の処理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でシランカップリング剤を層状珪酸塩に吸着させる方法か、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中に層状珪酸塩を添加し、攪拌しながらシランカップリング剤あるいは有機溶媒を含む水溶液の形で滴下して吸着させる方法、さらには層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法のどれを用いても良い。層状珪酸塩をシランカップリング剤で処理する場合には、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、シランカップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、シランカップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなシランカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熱処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、予め層状珪酸塩のカップリング剤での処理を行わずに、層状珪酸塩と熱可塑性ポリエステルを熔融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いても良い。

【0034】層状珪酸塩の有機オニウムイオンによる処理とカップリング剤による処理の順序にも特に制限はないが、まず有機オニウムイオンで処理した後、カップリング剤処理をすることが好ましい。

【0035】本発明において（b）層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩の含有量は本発明の組成物中の無機灰分置として0.1～40重量%、好ましくは1～30重量%、特に好ましくは3～15重量%となる範囲である。灰分量が少なすぎると物性改良効果が小さく、灰分量が多すぎると剛性が低下する場合がある。無機灰分量は熱可塑性樹脂組成物2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて求めた値である。

【0036】本発明のポリアミド樹脂組成物においては、マトリックスであるポリアミド樹脂中に層状珪酸塩が単層のレベルで均一に分散していることが好ましい。単層のレベルで均一に分散している状態とは、層状珪酸塩が単層～10層程度の状態で、二次凝集することなくマトリックス樹脂全体に分散していることを言う。この状態はポリアミド樹脂組成物から切片を切削しこれを電子顕微鏡で観察することによって確認できる。

【0037】本発明では、（a）末端変性されたポリア

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開2000-212432

9

10

ミド樹脂と(b)膨潤性の増粘剤を溶融混練する際に、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体を併用しても良い。カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコンニト酸、またはこれら置換オレフィン化合物の重合体などが挙げられる。なお、オレフィン化合物の重合体にはスチレン、イソブチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルなど、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物以外のオレフィンが本発明の効果を損なわない範囲で共重合されていても差し支えないが、実質的にカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物の重合体からなることが好ましい。オレフィン化合物の重合体の重合度は2~1000が好ましく、2~500がより好ましく、さらに2~200が最も好ましい。これらの中で、無水マレイン酸、ポリ無水マレイン酸が最も好ましく用いられる。ポリ無水マレイン酸としては、例えば

J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C13(2), 235(1975)等に記載のものを用いることができる。
【0038】これらカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体の添加量は(a)ポリアミド樹脂100重量部に対して0.05~10重量部が衝撃強度の向上効果、組成物の流動性の点から好ましく、さらに0.1~5重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~3重量部である。

【0039】なお、ここで用いるカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体は実質的にポリアミド樹脂と溶融混練する際に無水物の構造を取ればよく、これらオレフィン化合物またはオレフィン化合物の重合体を加水分解してカルボン酸あるいはその水溶液の様な形態で溶融混練に供し、溶融混練の際の加熱により脱水反応させ、実質的に無水酸の形でポリアミド樹脂と溶融混練しても良い。

【0040】本発明のポリアミド樹脂組成物にはさらに強度・剛性を付与する目的で無機充填材を配合することができる。無機充填材としては、板状、棒状、球状などの非繊維状の無機充填材や繊維状または針状の無機充填材など特に制限はない。非繊維状無機充填材としてはガラスフェライト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホ

ウ素、炭化珪素およびシリカなどの充填材が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填材を2種類以上併用することも可能である。

【0041】また、これら無機質充填材は反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。かかるカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0042】本発明のポリアミド樹脂組成物には難燃性を付与する目的で難燃剤を配合することができる。難燃剤としてはハロゲン元素、特に臭素を分子内に有するハロゲン系難燃剤、燐元素を分子内に有する燐化合物、赤燐などの燐系難燃剤、トリアジン化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸から誘導される塩が好ましく使用できる。特に好ましい難燃剤の例として、ハロゲン系難燃剤としては臭素化ポリスチレン(ポリ(2,6-臭素化スチレン)も含む)、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシなどが挙げられる。これらのハロゲン系難燃剤としてはとりわけ、分子量が1000以上の高分子量のものが好ましい。また、これらの難燃剤は2種類以上併用することも可能である。

【0043】また、好ましい難燃剤としての燐系難燃剤とは燐元素を含有する化合物または赤燐などであり、具体的には、赤燐、ポリ燐酸アンモニウム、芳香族ホスフェート系化合物、芳香族ビスホスフェート系化合物などが挙げられる。これらの中でも赤燐が好ましく用いることができ、熱硬化性樹脂で被覆された赤燐が特に好ましく使用することができる。

【0044】赤燐はそのままでは不安定であり、また、水に徐々に溶解したり、水と徐々に反応する性質を有するので、好ましい状態としてこれを防止する処置を施したものが好ましく用いられる。即ちこのような赤燐の処理方法としては、特開平5-229806号公報に記載の赤燐の粉碎を行わず、赤燐表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐に水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して赤燐の酸化を触媒的に抑制する方法、赤燐をパラフィンやワックスで被覆し、水分との接触を抑制する方法、ε-カプロラクタムやトリオキサンと混合することにより安定化させる方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤燐を銅、ニッケル、銀、鉄、アルミニウムおよびチタンなどの金属塩の水溶液で処理して、赤燐表面に金属リン化合物を析出させて安定化させる方法、赤燐を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆する方法、赤燐表面に鉄、コバル

BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開2000-212432

11

ト、ニッケル、マンガン、スズなどで無電解メッキ被覆することにより安定化させる方法およびこれらを組合せた方法が挙げられるが、好ましくは、赤燐の粉碎を行わず、赤燐表面に酸被覆面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤燐を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆することにより安定化させる方法であり、特に好ましくは、赤燐表面に酸被覆面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法である。これらの熱硬化性樹脂の中で、フェノール系熱硬化性樹脂、エポキシ系熱硬化性樹脂で被覆された赤燐が耐湿性の面から好ましく使用することができ、特に好ましくはフェノール系熱硬化性樹脂で被覆された赤燐である。

【0045】また、樹脂に配合される前の赤燐の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度や表面外観性の点から50〜0.01μmのものが好ましく、さらに好ましくは、45〜0.1μmのものである。なお赤燐の平均粒径は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置により測定することが可能である。粒度分布測定装置には、湿式法と乾式法があるが、いずれを用いてもかまわない。湿式法の場合は、赤リンの分散溶媒として、水を使用することができる。この時アルコールや中性洗剤により赤リン表面処理を行ってもよい。また分散剤として、ヘキサメタ燐酸ナトリウムやピロ燐酸ナトリウムなどの燐酸塩を使用することも可能である。また分散装置として超音波バスを使用することも可能である。好ましい赤燐の市販品としては、燐化学工業社製「ノーバエクセル」140、「ノーバエクセル」F5などが挙げられる。

【0046】難燃剤として、赤燐を使用する場合、ポリエチレンテレフタレートと併用添加することで、さらに難燃性を高めることができる。ポリエチレンテレフタレートとしては、フェノール/テトラクロロエタンの1:1混合溶媒を用い、25℃で測定した固有粘度が0.25〜3.00dl/g、特に0.40〜2.25の範囲ものが好適である。

【0047】本発明に使用する好ましい難燃剤のもう一つの例として、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸から誘導される塩が挙げられる。この塩はシアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物の1対1（モル）、場合により1対2（モル）の付加物である。トリアジン化合物でシアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものはここでは除外する。シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成するトリアジン系化合物としては、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4、

12

6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、モノ（ヒドロキシメチル）メラミン、ジ（ヒドロキシメチル）メラミン、トリ（ヒドロキシメチル）メラミンが好ましく、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンが好ましい。

【0048】トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩は、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーと成し、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥して得られる粉末であり、単なる混合物とは異なる。この塩は完全に純粋である必要はなく、多少の未反応のトリアジン系化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していてもよい。

【0049】難燃剤として、上記燐系難燃剤とトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩を併用使用しても良い。

【0050】本発明のポリアミド樹脂組成物に難燃剤を配合する場合は、その構成成分として必要に応じ、難燃助剤を用いてもよい。難燃助剤としては金属燐化物およびホウ酸金属塩が好ましく用いられる。金属燐化物の具体例としては三酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、酸化亜鉛、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一錫、酸化第二錫、酸化マグネシウムなどが挙げられる。ホウ酸金属塩の具体例としてはホウ酸ナトリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸マンガンなどが挙げられる。これらは各々単独または2種以上の混合物の形で用いることができる。

【0051】さらに、本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で他の常用の各種添加成分、例えば各種エラストマー類などの衝撃性改良材、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エステルなどの離型剤、ハロゲン化銅に代表される銅化合物などの耐熱剤、エポキシ化合物、可塑剤、増粘剤、耐熱剤、着色剤などの添加剤を添加することができる。

【0052】本発明のポリアミド樹脂組成物の製造方法は、(a)ポリアミド樹脂に(b)膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練する方法である。その混練方法には特に制限はなく、ポリアミド樹脂の溶融状態で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続的に製造できる連続式の方が作業効率の面から好ましい。具体的な混練装置にも制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。また、溶融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。二軸押出機を用いる場合には、(a)ポリアミド樹脂と(b)膨潤性の層状珪酸塩をあらかじめブレNDER等で混合しておき、それを押出機の

BEST AVAILABLE COPY

(8)

特開2000-212432

13

フィード口から供給する方法や、(a)成分を押出機の上流側のフィード口から供給し、(b)成分を下流側のフィード口から供給する方法など供給の方法にも特に制限はない。押出機のスクリュアレンジにも特に制限はないが、層状珪酸塩を微分散化させるために、ニーディングゾーンを設けることが好ましい。

【0053】また、末端基が未変性のポリアミド樹脂と末端封鎖剤を押出機の上流側で混練し、末端変性ポリアミドを製造した後、(b)成分を下流側のフィード口から供給し、本発明のポリアミド樹脂組成物を得ることも可能である。

【0054】また、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体を配合する場合は、(b)膨潤性の層状珪酸塩とともに(a)ポリアミド樹脂に溶融混練することが好ましい。無機充填材や難燃剤を配合する場合は、とくにその添加方法に制限はなく、(a)ポリアミド樹脂と(b)膨潤性の層状珪酸塩を溶融混練する前にブレンドしておく方法や、(a)と(b)を溶融混練している最中に添加する方法などが挙げられる。

【0055】本発明のポリアミド成形品は、本発明のポリアミド樹脂組成物を公知の方法で成形して得られる。またその際、本発明のポリアミド樹脂組成物はマスターバッチの状態で使用しても良い。すなわち、一例として(a)ポリアミド樹脂の一部と(b)膨潤性の層状珪酸塩からなるマスターバッチペレットと(a)ポリアミド樹脂の残部のペレットを配合して溶融成形して直接成形品とする方法などが挙げられる。成形方法としては、具体的には射出成形、押出成形、ブロー成形など公知の成形方法が挙げられるが、特に射出成形が好ましい。得られた成形品は少ないフィラー量で、高い曲げ弾性率を示し、衝撃強度にも優れるため、種々のエンジニアリング部品、構造材料に適している。

【0056】その具体的な用途の例としては各種ギア、各種ケース、センサー、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケーススイッチコイルボビン、ハウジング、コンピュータ関連部品などに代表される電気・電子部品、VTR、テレビ、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器、電子レンジ、音響機器、照明器具、冷蔵庫、エアコン、タイプライター、ワードプロセッサなどに代表される家庭、事務電気製品部品、オイルレス軸受、歯尾軸受、水中軸受などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライター、各種ボルト・ナット、電動工具ハウジング、自転車・三輪車・雪上車などのホイールなどの各種関連部品、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンショメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアインタークノズルスノークル、インタークマニホルド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブ

14

レターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパッド摩耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュートリビュター、スタータースイッチ、スターターリレー、ワイヤーハーネスコネクタ、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、リレーボックス、ジャンクションボックス、ホイールキャップ、クリップ、ファスナー、エンジンカバー、シリンダヘッドカバー、タイミングベルトカバー、ラジエータータンクなどの自動車・車両関連部品、住宅の内装・外装部品、構造材料、サッシ部品などの建築資材、椅子脚などの家具関連部品などが挙げられる。

【0057】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳述する。

【0058】評価項目と測定方法

ポリアミド樹脂の溶液粘度：濃硫酸中、25℃、濃度1%で測定した相対粘度。

【0059】ポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度：フェノール/エタノール溶液（フェノール83.5%）をチモールブルーを指示薬として用い、塩酸で中和滴定した。

【0060】ポリアミド樹脂のカルボキシ末端基濃度：ベンジルアルコール溶液をフェノールフタレインを指示薬として用い、水酸化カリウムで中和滴定した。

【0061】ポリアミドの変性末端（末端封鎖剤が反応している末端）濃度：ポリアミド樹脂を臭化水素酸で加水分解し、分解生成物をトリメチルシリル化した後、ガスクロマトグラフィーで定量した。

【0062】流動性試験：幅10mm、厚さ2mm、全長600mmの渦巻き形状を有するスパイラルフロー測定金型を用い、成形温度250℃（ナイロン6ベース）または280℃（ナイロン66ベース）、射出圧力44MPa、金型温度80℃の条件で材料を射出成形した際に金型内を樹脂が流れた距離（流動長）を測定した。

【0063】引張試験：厚さ1/8"のASTM1号ダンベル試験片を用い、ASTM D638に準じて評価した。

【0064】曲げ試験：1/2"×5"×1/4"の棒状試験片を用い、ASTM D790に準じて評価した。

(9)

特開2000-212432

15

【0065】衝撃試験：1/8"厚のアイゾット衝撃試験片（ノッチ付き）を用い、ASTM D256に準じて評価した。

【0066】参考例1

Na型モンモリロナイト（クニミネ工業：クニピアF、陽イオン交換容量120m当量/100g）100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにトリオクテチルメチルアンモニウムクロライド48g（陽イオン交換容量と等量）を溶解させた温水2Lを添加して1時間撹拌した。生じた沈殿を遠心した後、温水で洗浄した。この洗浄と遠心の操作を3回行い、得られた固体を80℃で真空乾燥して乾燥した有機化層状珪酸塩（b-1）を得た。

【0067】参考例2

参考例1と同じNa型モンモリロナイト100gとベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド51g（陽イオン交換容量と等量）を原料として、参考例1と同様に有機化層状珪酸塩（b-2）を得た。

【0068】参考例3

参考例1と同じモンモリロナイト100gと12-アミノドデカン酸塩30.2g（陽イオン交換容量と等量）を原料として、参考例1と同様に有機化層状珪酸塩（b-3）を得た。

【0069】参考例4

参考例1で得られた有機化層状珪酸塩100gにγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（京セラコーニングシリコン 商品名：S26030）1gを添加し乳鉢で20分間混合した。さらに500ppm塩酸水溶液2gとメタノール6gの混合溶液を添加し、乳鉢で30分混合して有機化層状珪酸塩（b-4）を得た。

実施例1

安息香酸を用いて末端封鎖したナイロン6（相対粘度2.45、アミノ末端基濃度 $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基濃度 $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、安息香酸変性末端濃度 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ （変性末端の割合18%））（a-1）を95.4重量部、参考例1で得られた有機化層状珪酸塩4.6重量部を配合し、タンブラーミキサーでブレンドした後、シリンダ温度を250℃に設定したPCM30型二軸押出機（池貝鉄鋼）で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた組成物はペレタイズした後、80℃で10時間真空乾燥し、シリンダ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。試験片2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて無機成分量を求めたところ、3.0wt%であった。機械物性の評価結果を表1に示した。

実施例2～4

実施例1で用いたものと同じナイロン6と参考例2～4で得られた有機化層状珪酸塩および無水マレイン酸を表1に示した比率で配合し、実施例1と同様に樹脂組成物

16

を得、射出成形の後評価した。

実施例5

安息香酸を用いて末端封鎖したナイロン66（相対粘度2.60、アミノ末端基濃度 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基濃度 $7.8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、安息香酸末端基濃度 $4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ （変性末端の割合27%））（a-2）を95.4重量部、参考例2で得られた有機化層状珪酸塩4.6重量部を配合し、タンブラーミキサーでブレンドした後、シリンダ温度を280℃に設定したPCM30型二軸押出機（池貝鉄鋼）で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた組成物はペレタイズした後、80℃で10時間真空乾燥し、シリンダ温度280℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。試験片2gを500℃の電気炉で3時間灰化させて無機成分量を求めたところ、3.0wt%であった。機械物性の評価結果を表1に示した。

実施例6～8

実施例5で用いたものと同じナイロン66と参考例2～4で得られた有機化層状珪酸塩および無水マレイン酸を表1に示した比率で配合し、実施例5と同様に樹脂組成物を得、射出成形の後評価した。

実施例9

ステアリン酸を用いて末端封鎖したナイロン66（相対粘度2.60、アミノ末端基濃度 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基濃度 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、ステアリン酸末端基濃度 $3.8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ （変性末端の割合26%））（a-3）を92.3重量部、参考例2で得られた有機化層状珪酸塩7.7重量部を配合し、実施例5と同様に樹脂組成物を得、射出成形の後評価した。

比較例1

ナイロン樹脂として、末端変性していないナイロン6（相対粘度2.45、アミノ末端基濃度 $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基濃度 $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ）（a-4）を用いた以外は実施例1と同様に樹脂組成物を得、射出成形の後、物性評価を行った。

比較例2～3

比較例1で用いたものと同じナイロン6を用い、参考例2、4で得られた有機化層状珪酸塩および無水マレイン酸を表2に示した比率で配合し、比較例1と同様に樹脂組成物を得、射出成形の後、物性評価を行った。

比較例4

ナイロン樹脂として、末端変性していないナイロン66（相対粘度2.60、アミノ末端基濃度 $5.8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ）（a-5）を用いた以外は実施例5と同様に樹脂組成物を得、射出成形の後、物性評価を行った。

比較例5

BEST AVAILABLE COPY

(10)

特開2000-212432

17

18

ナイロン樹脂として、カプロラクタムにヘキサメチレンジアミンを添加して重合して得られた、末端変性していないナイロン6（相対粘度2.45、アミノ末端基濃度 $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、カルボキシ末端基濃度 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ）（a-6）を用いた以外は実施*

*例1と同様にして樹脂組成物を得、射出成形の後、物性評価を行った。
【0070】
【表1】

表1												
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9			
ポリアミド	a-1	95.4	92.9	96.0	95.4							
	a-2					95.4	92.9	96.0	95.4			
	a-3									92.3		
層状珪酸塩	b-1	4.6				4.6					7.7	
	b-2		7.1			7.1						
	b-3			4.0			4.0					
	b-4				4.6			4.6				
無水マレイン酸												
無機灰分率	wt%	3.0	5.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	
流動長	mm	457	412	433	383	354	321	348	318	330	330	
引張強度	MPa	84	90	83	84	85	91	84	87	90	90	
曲げ弾性率	GPa	4.0	4.6	4.1	4.0	3.8	4.3	3.9	3.8	4.3	4.3	
衝撃強度	J/m	60	55	53	65	52	47	49	61	50	50	

【0071】

【表2】

BEST AVAILABLE COPY

(11)

特開2000-212432

19

20

表2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリアミド	a-4	95.4	92.9	96.0		
	a-5				95.4	
	a-6					95.4
層状珪酸塩	b-1	4.6			4.6	4.6
	b-2		7.1			
	b-4			4.6		
無水マレイン酸				0.3		
無機灰分量	wt%	3.0	5.0	3.0	3.0	3.0
流動長	mm	364	320	298	265	302
引張強度	MPa	84	87	84	86	83
曲げ弾性率	GPa	4.0	4.4	3.9	3.7	3.9
衝撃強度	J/m	55	52	63	51	58

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の樹脂組成物は、高い剛性と靱性を併せ持ち、流動性にも優れると

いう特徴を有するので、自動車部品、電気・電子部品、建材、家具、日用雑貨などの成形品に適している。